

EXPANSION OF CHOLESTERIC REFLECTION ZONE OF PHOTOPOLYMERIZABLE CHOLESTERIC LIQUID CRYSTAL, AND OPTICAL ELEMENT PRODUCED THEREBY

Patent number: JP11080733
Publication date: 1999-03-26
Inventor: SCHWALB GEORG DR; KOPF MECHTHILD; KREUZER FRANZ-HEINRICH DR
Applicant: CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND
Classification:
 - **international:** C09K19/38; G02B1/04; G02B1/08; G02B5/26; G02B5/30; G02F1/13
 - **european:** C09K19/38; G02B5/30L
Application number: JP19980168291 19980616
Priority number(s): DE19971026051 19970619

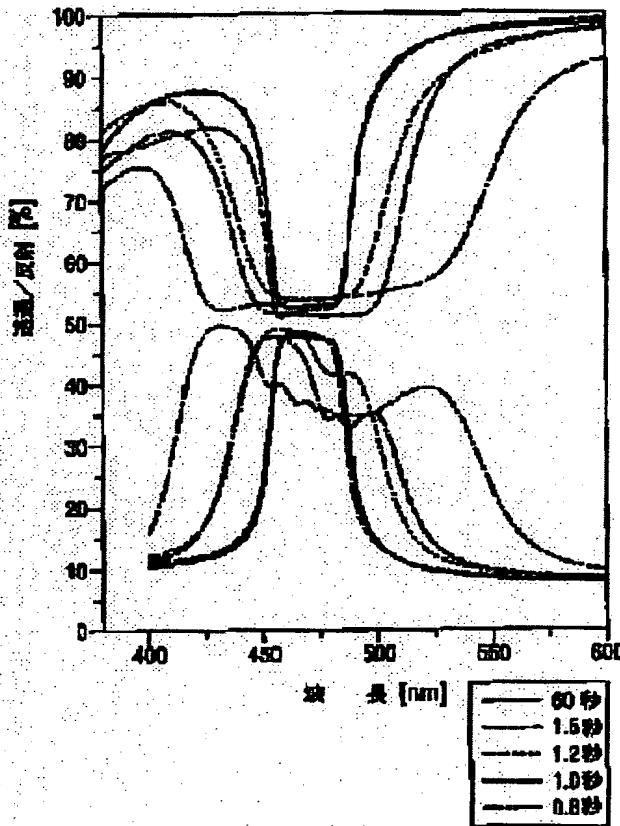
Also published as:

- EP0885945 (A1)
- US6057008 (A1)
- DE19726051 (A1)
- EP0885945 (B1)
- CA2240813 (C)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP11080733

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for expanding a cholesteric reflection zone of a photopolymerizable cholesteric liquid crystal hardly requiring long-lasting UV-exposure. **SOLUTION:** This method for expanding a cholesteric reflection zone comprises a step for partially polymerizing a layer containing a photopolymerizable cholesteric liquid crystal by a prescribed short time exposure at a prescribed temperature by chemical rays, a step for maintaining the exposed layer at a prescribed temperature for a prescribed waiting time without the exposure (a dark phase), and a step for fixing the obtained layer by the exposure of the chemical rays at the prescribed temperature. The zone width and medium wavelength of the cholesteric reflection zone of the polymerized material are mutually independently regulated, and a long-lasting exposure to the UV can be avoided.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

特許第 3 2 7 2 6 6 8 号

(P 3 2 7 2 6 6 8)

(24) 登録日 平成14年1月25日 (2002. 1. 25)

(45) 発行日 平成14年4月8日 (2002. 4. 8)

(51) Int. C.I.⁷ 識別記号

C 0 9 K	19/38
G 0 2 B	5/26
	5/30
G 0 2 F	1/13
	5 0 0
	5 0 5

F I	
C 0 9 K	19/38
G 0 2 B	5/26
	5/30
G 0 2 F	1/13
	5 0 0
	5 0 5

請求項の数 4

(全 1 2 頁)

(21) 出願番号 特願平10-168291
 (22) 出願日 平成10年6月16日 (1998. 6. 16)
 (65) 公開番号 特開平11-80733
 (43) 公開日 平成11年3月26日 (1999. 3. 26)
 審査請求日 平成10年6月16日 (1998. 6. 16)
 (31) 優先権主張番号 19726051. 9
 (32) 優先日 平成9年6月19日 (1997. 6. 19)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

前置審査

(73) 特許権者 390009003
 コンゾルティウム フュール エレクトロ
 ケミツシエ インヴストリー ゲゼルシヤ
 フト ミツト ベシュレンクテル ハフツ
 ング
 ドイツ連邦共和国 D-81379 ミュンヘ
 ン ツイールシュタツトシュトラーゼ 20
 (72) 発明者 ゲオルク シュヴァルプ
 ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ハンゼル
 マンシュトラーゼ 32ア-
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄 (外3名)
 審査官 渡辺 陽子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光重合可能なコレステリック液晶のコレステリック反射帯域を拡張する方法およびこの方法により製造した光学素子

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光重合可能なコレステリック液晶のコレステリック反射帯域を拡張する方法において、次の3つの工程：

1) 光重合可能なコレステリック液晶を包含する層を、定義された温度における、単位面積当たりの露光エネルギーがUV-A範囲中の10～39.6 mJ/cm²の範囲内の化学線での定義された短時間露光により部分的に重合させる工程、

2) 工程1において生じた反射帯域を拡張するために、定義された温度における露光なし(暗相)の定義された待ち時間を維持する工程、

3) こうして得られた層を定義された温度において工程1におけると同じ化学線で露光することにより固定する工程を包含することを特徴とする光重合可能なコレステ

2

リック液晶のコレステリック反射帯域を拡張する方法。

【請求項2】 請求項1記載の方法により製造されていることを特徴とする、通常の露光で製造した光重合したコレステリック液晶に比べて少なくとも10 nm拡張されたコレステリック反射帯域を有する光重合したコレステリック液晶。

【請求項3】 請求項1記載の方法により製造された、拡張されたコレステリック反射帯域を有する材料を含有する少なくとも1つの層を包含することを特徴とする拡張されたコレステリック反射帯域を有する光学素子。

【請求項4】 請求項3記載の少なくとも1つの光学素子を含有する装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高重合可能なコレ

ステリック液晶の反射帯域を拡張する方法ならびにこの方法により製造した、色フィルター、レフレクター、偏光子のような光学素子および顔料に関する。

【0002】

【従来の技術】コレステリック性質を有する液晶材料（コレステリック液晶と略称）は、分子の螺旋形配置を有する物質である。通常、これらの材料は2つの適当な支持体の間で薄層として、螺旋軸が支持体表面に対して垂直であるように調製される。螺旋のリード（“ピッチ”）は材料に依存し、層厚にわたって一定である。かかる光学的異方性層は円偏光成分を、材料中の回転方向および光波長 λ がコレステリック螺旋の回転方向およびピッチ p と一致する場合完全に反射することができる（コレステリック反射）。これに反して、反対の回転方向を有する第二の円偏光成分は完全に透過する。

【0003】その際、コレステリック反射は波長 $\lambda_1 = p^* n_0$ および $\lambda_2 p^* n_e$ を有し、その際 n_e および n_0 は材料の異常および正常の屈折率を表わす。この反射帯域は2つのパラメーター、中波長 λ_0 および幅 $\Delta\lambda$ によって特性表示することができる。中波長 λ_0 は材料の平均屈折率およびピッチ p に依存する。コレステリック反射帯域の幅 $\Delta\lambda$ は、 $\Delta\lambda = p^* (n_e - n_0)$ により材料の複屈折 $\Delta\lambda = n_e - n_0$ に依存する。実際に、可視スペクトル領域における大抵のコレステリック材料の複屈折は0.3よりも小さい値に制限されている。これから、約100nmの最大可能な帯域幅が生じる。しかし、大抵は30～50nmしか達成されない。反射帯域外でかつ吸收の不在において、2つの偏光方向の光（右まわりの円偏光および左まわりの円偏光、つまり不偏光）は完全に透過する。反射ないしは透過した円偏光は、所望の場合には、付加的な四分の一一波長遅延層により直線偏光に変えることができる。

【0004】コレステリック物質の使用に対する重要な前提条件は、層の十分な熱および機械的安定性である。この安定性は、重合によるかまたはガラス転移点以下の温度に迅速に冷却することにより配向状態を固定することによって達成することができる。かかる安定なコレステリック層は、たとえばマーラー（R. Maurer）等により、SID 90 ダイジェスト、1990年、110～113ページに“コレステリックLCシリコンから製造した偏光色フィルター”なる表題で記載されている。

【0005】記述した光学的および機械的性質に基づき、コレステリック材料は偏光および色選択的レフレクターとしてならびに偏光および色選択的光学フィルターとして適当である。かかるフィルターは、吸収性材料からなるフィルターに比して、フィルター材料の加熱が十分に避けられるという大きい利点を有する。これらの材料は、コレステリック反射の相応する帯域幅において、たとえば液晶ディスプレー中のいわゆる反射偏光子とし

ても使用することができる：コレステリック層とミラー（金属）との間に存在する光源からの偏光されない光がコレステリック層に当たると、層の螺旋と反対の回転方向を有する円偏光が層を通過するが、同じ回転方向を有する残余成分は反射される。この成分はミラーに当たり、円偏光の回転方向の逆転を受け、その結果この光成分もコレステリック層を通過しうる。それで、理論的には偏光されない光の円偏光への完全な変換が成功する。

10 光源、ミラーおよび吸収作用する偏光子からなる通常の装置に比して、液晶ディスプレーの照明ユニットの光収率の倍加が可能である。同時に、吸収の廃止により偏光子の加熱および褪色が避けられる（S. V. BelayevおよびM. Schadt, M. I. Barnik, J. Fuenfschilling, N. V. MalimonenkoおよびK. Schmitt, J. App. I. Phys. 29巻、L 273 (1990年)）。

【0006】光重合可能なコレステリック材料は、光構造化することができる。これは、たとえばR. Maurer等によりSID 94 ダイジェスト、1994年、399～402ページに、“カラーパターンを有するコレステリックレフレクター”なる表題中に記載されている。これに記載された材料は、顕著なサーモクロミー、つまり反射色の温度への強い依存性を示す。従って、所望の色は試料の温度により調節し、マスクを通してUV露光により固定することができる。コレステリック層のなお未露光範囲の色は、引き続く温度変化により変えることができる。この色は、場合により再びマスクを通して行われる第二のUV露光により持続的に固定される。この工程を異なる温度で別のマスクを用いて繰り返し、こうして多色の構造化されたフィルターおよびレフレクターを製造することができる。かかる構造化されたフィルターないしはレフレクターは、たとえばカラー投影機および液晶ディスプレーにおいて使用することができる。

【0007】コレステリック材料のもう1つの適用は、コレステリックフィルムの磨碎および篩別によって製造される顔料である。適当な材料およびその製造は、たとえばヨーロッパ特許0601483号に記載されている。

40 【0008】これらの適用可能性を実際に実現するのには、従来反射帯域の限定された幅によって強く制限される。さらに工業的使用にためには、反射帯域の中波長ならびに反射帯域の幅がそのつどの要求により自由におよび互いに独立に調節することができる望ましい。むしろ反射広帯域偏光子としての特殊な適用のためには、反射帯域が全可視スペクトル領域をカバーすることが必要である、つまりコレステリック層は300nmよりも大きい帯域幅を有しなければならない。

50 【0009】小さすぎる帯域幅の問題は原理的には、光学素子を異なる中波長を有する幾つかの層から構成する

ことによって解決することができる。これはマーラー (R. Maurer) 等の上述した記事に記載されているが、この方法は非常に費用がかかり、それぞれの付加的層を有する光学素子の光学的品質が欠陥個所の散乱および不均質性に基づき減少することが欠点である。

【0010】上記の問題を解決する他の方法は、螺旋のピッチにおける勾配 (ピッチ勾配) による反射帯域の拡張である。この手がかりは、理論的研究からは既に久しく公知である (たとえば S. Mazkedian, S. Melone, F. Rustichelli, J. Physique 37巻、731ページ (1976年) または L. E. Hajdo, A. C. Eringen, J. Opt. Soc. Am. 36巻、1017ページ (1979年))。

【0011】ヨーロッパ特許 0 6 0 6 9 4 0 A 2 号に記載された方法においては、その重合性に関し異なる反応性を有するキラルモノマーおよびネマチックモノマーからなり、付加的にその吸収特性が光重合のために使用された UV 光線に同調されている色素を含有する混合物が使用される。光重合において、色素が UV 光線の一部を吸収し、こうしてコレステリック層内に強い強さの勾配を生じる。ネマチックモノマーおよびキラルモノマーの異なる反応性に基づき拡散プロセスが起き、これにより所望のピッチ勾配が形成する。ヨーロッパ特許 0 6 0 6 9 4 0 A 2 号によれば、これは線形のピッチ勾配であり、その際最小のピッチは UV 光源に面した側に出現する。さらに記載した方法は、長い時間にわたる低い強さでの連続的 UV 露光を特徴とする。

【0012】この方法の 1 つの欠点は、原則的に重合に関し異なる反応性を有する異なるモノマーの混合を必要とし、付加的に色素を混入しなければならないことである。それにより、この方法は費用のかかる、コスト高の材料合成を前提とする。さらに、紫外線露光を比較的長い時間にわたり (10 分程度) 一定不变に保持しなければならないことが不利である。従って、光学的層をシート上ないしはシート間に連続的に設け、光重合させる連続的製造方法においては、均質に照明される長い露光区間が必要である。大きい滞留時間により、生産されたシートの達成できる流量が強く制限される。UV 色素の混入からも若干の欠点が生じる。それで、ヨーロッパ特許 0 6 0 6 9 4 0 号の例に記載されているように、色素の吸収は短波のスペクトル領域における帯域幅の不所望の制限をもたらしうる。その外に、色素吸収と結合した加熱は光学活性層の損傷またはむしろ破壊を生じうる。

【0013】同様にピッチ勾配の製造を目指すもう 1 つの方法は、ファリ (Faqris) 等により、S I D 96 ダイジェスト (1996年)、111~113 ページに、"单層超広帯域の反射偏光子" なる表題で開示されている。この方法は、光架橋可能なコレステリックポリシロキサンと架橋不可能な低分子ネマート (Nem

aten) からなる混合物を基礎とする。この方法でも、低い UV 露光において緩慢な光架橋が実施され、その際 UV 重合の間に架橋可能のポリシロキサンと非架橋可能のネマートとの間で相分離が行われるべきである。この相分離のため、凝離した分子は層内部で拡散でき、再びピッチ勾配を生じる濃度勾配を惹起すべきである。

【0014】上述した方法におけるように、この方法も、少なくとも 2 つの異なる出発成分を合成しなければならないという根本的欠点を有する。この方法も、UV 露光を長い時間維持しなければならないことにより緩慢な架橋が達成されることに基づき、既に上記に記載した連続的製造方法の欠点を有する。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、光重合可能なコレステリック液晶のコレステリック反射帯域を拡張する方法を提供することであり、この方法を用いると、重合した材料のコレステリック反射帯域の中波長および帯域幅を互いに独立に調節し、その際に記した欠点、殊に長く持続する UV 露光を回避することが可能である。

【0016】

【課題を解決するための手段】この課題は、次の 3 つの工程 :

- 1) 光重合可能なコレステリック液晶を含有する層を、定義された温度において化学線での定義された短時間露光により部分的に重合させる工程、
- 2) 定義された温度において露光なし (暗相) の定義された待ち時間を維持する工程、
- 3) こうして得られた層を、定義された温度において化学線でさらに露光することにより固定する工程

を包含する方法により解決される。

【0017】公知の方法とは異なり、本発明による方法においては、コレステリック相を有する単に 1 つの液晶物質から出発することが可能である。しかし、コレステリック相を有する液晶物質の混合物を使用するかまたは他の所望の性質を最適化するために別の成分を混入することもできる。

【0018】本発明による方法は、公知の方法に比して、長く持続する露光を行う必要がないという重要な利点を有する。

【0019】本発明による方法の適当な出発材料は、コレステリック特性を有する光重合可能な材料である。

【0020】かかる材料は、たとえばラブ (J. Lub)、プロワ (D. J. Broer)、ヒクメ (A. M. Hikmet) およびニロップ (K. G. Nierop)、液晶 (Liq. Cryst.) 18巻、319ページ (1995年) から公知である。たとえば、コレステリックモノマー、オリゴマーまたはポリマーまたはコレステリックモノマー、オリゴマーまたはポリマーとキラルモノマーからなる混合物またはコレステリックモノ

マー、オリゴマーまたはポリマーとアキラルモノマーからなる混合物またはコレステリックオリゴマーとキラルおよびアキラルモノマーからなる混合物またはアキラル液晶相を有するモノマー、オリゴマーまたはポリマーとキラルモノマーからなる混合物を使用することができる。

【0021】とくに、ポリシロキサンを基礎とするコレステリックオリゴマーが使用される。

【0022】とくに好ましくは、キラリティー (Chiralikum) としてコレステリン誘導体または異性体のコレステリン誘導体を含有するポリシロキサンを基礎とするコレステリックオリゴマーが使用される。かかる材料は、たとえば米国特許 5 211877 号から公知である。

【0023】メソゲン側基を有するオルガノシロキサン基礎構造からなる液晶 (LC's) は、シロキサン不含の LC 系に比して、オルガノシロキサン主鎖の選択により分子量が簡単かつ殆ど随意に変えられることにより優れている。これにより、たとえば相挙動、ガラス転移点および透明点のような液晶特性またはたとえば粘度も広い範囲内で要求に適合させることができる。

【0024】本発明による方法は、上記に記載した材料部類から左旋性および右旋性材料に適用可能である。物質の光重合は、光重合開始剤の添加により可能となる。

【0025】とくに、本発明による方法において光重合可能な材料は層の形、たとえばフィルムの形で使用される。

【0026】フィルムの調製は、文献から公知の方法によって行われる。光重合可能な材料は、たとえば基板上の均質な薄い層としてまたは 2 つの支持体の間で調製され、場合によりたとえば下記に記載する自体公知の他の手段によって配向される。

【0027】基板としては、硬質または軟質の支持体またはその組み合わせを使用することができる。平滑な表面および透明性に基づき、ガラス板またはシートがとくに適当である。

【0028】光学的に等方性の基板が好まれる、それというのも該基板は光の偏光状態を変えないからである。円偏光の代わりに直線偏光を作るフィルターおよびレフレクターに対しては、支持体として、使用される波長領域内で波長の 0.25 倍の光学的遅延を有する光学的単軸の複屈折基板がとくに適当である。かかる四分の一波長遅延層、要するに $\lambda/4$ 遅延層は、たとえばポリカーボネートシート、ポリエチレンテレフタレートシートまたはポリプロピレンシートの定義された延伸によって製造される。選択的に、基板としてその延伸方向が主として互いに垂直に調整されている 2 つの異なる複屈折シートの積層品を使用することもできる。双方のシートの異なる分散に基づき、積層品の全遅延も波長により変化する。シートの材料および延伸の程度は、フィルターない

しはレフレクターにより利用される全波長領域にわたり波長の 0.25 倍の全遅延が起きるように選択される。

【0029】もちろん、 $\lambda/4$ 遅延層は後で本発明によるコレステリック層と組み合わせることもできる。

【0030】コレステリック層に面した基板側で配向層を、たとえば摩擦ポリイミド層または摩擦ポリビニルアルコール層の形で使用するのが有利である。これらの配向層は、基板面に対して垂直なコレステリック螺旋軸の良好な配向を助長する。シートを使用する場合、シート表面の一方向摩擦も良好な配向を確保しうる。

【0031】材料は、溶融液ならびに溶液から引き続き溶剤を自体公知の方法で蒸発させ、たとえばドクター、ロールまたはスピンドルコティングにより塗布することができる。

【0032】塗布される層厚はとくに 3~60 μm 、殊に 5~40 μm であり、たとえばスペーサーによるかまたは定義された層厚での塗布方法により調節することができる。

【0033】層の巨視的配向は、材料がコレステリック相を有する温度において行われおよびたとえば材料の剪断または電場または磁場の印加によって達成される。液晶物質の塗布および配向は全連続的、半連続的または不連続的に行うことができる。こうして製造され、配向されたがまだ重合されていない層は、全層厚にわたり一定のピッチを有する。

【0034】本発明により必要な第一工程において、配向されたコレステリックフィルムは化学線で照射される。化学線は、光化学的活性光線、たとえば UV 線、X 線、 γ 線または電子またはイオンのような高エネルギー粒子での照射である。

【0035】UV 線での照射が好ましい。

【0036】照射は、すべての可能な重合しうる分子の一部だけが照射後に重合されているように実施される。照射後重合可能な分子の分量はとくに、重合可能な分子の 0.1%~69%、とくに好ましくは 1% と 50% の間であるべきである。

【0037】この分量が記載したものよりも少ない場合、生じたポリマー構造は引き続く工程に対して十分に安定でない。これはたとえば、強い温度変化は中波長の 40 移動を生じ、反射帯域の拡張を生じない点に判明する。これに反して第一の露光の際に多すぎる基が重合すると、コレステリックピッチは、ピッチ勾配の生成が阻止される程度に強く固定されている。通常の露光の場合も事情は同じである。それとともに、重合可能な分子の 70% 以上が重合する露光が考えられる。

【0038】重合可能な分子のこの分量は、たとえば試料の露光、引き続く抽出によるかまたは熱量測定による時間変換曲線の決定により確かめられる。

【0039】重合可能な分子の分量は、単位面積あたり 50 入射した露光エネルギーにより制御される。できるだけ

短時間の強力な露光が好まれる。必要な露光エネルギーは、使用した放射線の種類、使用した材料、光重合開始剤および層厚に依存する。

【0040】第一の露光における単位面積当たりの好ましい露光エネルギーは、 $1 \sim 500 \text{ mJ/cm}^2$ (UV-A範囲) の範囲内、とくに好ましくは $10 \sim 50 \text{ mJ/cm}^2$ (UV-A) の範囲内にある。これと比べて、重合可能な分子の $> 70\%$ の重合を生じる通常の露光においては、 500 mJ/cm^2 よりも大きい露光エネルギーが適用される。

【0041】第一の露光を実施する際の温度は、使用される材料のコレステリック相範囲内で選択することができる。これは、とくに $0^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲内にある。

【0042】この温度により、拡張された反射帯域の中波長も影響される。この温度により、たとえば好ましい材料において全可視スペクトル領域内で中波長を変えることができる。暗相の時間としては、数秒～数日を選択することができる。第一工程における露光(予備露光)に、第二工程として暗相、つまり露光なしの時間が続く。

【0043】暗相は、第一工程における露光と同じ温度でまたは第一工程における露光と異なる温度で経過しうる。それでたとえば、第二工程における温度を第一工程における温度に比して $\pm 100^\circ\text{C}$ まで変えることも可能である。

【0044】暗相の温度により、反射帯域の拡張速度を制御することができる。

【0045】温度の上昇は、反射帯域の迅速な拡張を生じる。

【0046】暗相の最大可能温度は、重合した層の透明点によって制限されている。とくに、第一工程における温度とこの透明点との間の温度が選択される。

【0047】コレステリック特性を有する材料の反射帯域の所望帯域幅を調節するための重要なパラメーターは、第一工程における露光の露光エネルギーおよび第二工程における暗相の持続時間および温度である。

【0048】暗相の温度および持続時間が同じ場合、LC材料の反射帯域の幅は第一工程における露光エネルギーの減少とともに増大する。他面において、第一工程における露光エネルギーが同じ場合、暗相のより長い持続時間はLC材料の反射帯域の拡張増加を生じる。

【0049】最小予備露光エネルギーおよび相応に長い暗相の選択により、本発明による方法を用いて 300 nm 以上の帯域幅を実現できる。

【0050】暗相に、第三工程として化学線での第二露光が続く。この第二露光は、できるだけすべてのまだ重合されていない分子を重合させる課題を有する。これは、コレステリック層の固定および安定化を生じる。ここでも、UV光での露光が好ましい。通常の露光の公知露光エネルギーが十分である。

(5) 10

【0051】この第三工程は、暗層と同じ温度でまたは暗層の温度とは異なる温度で実施することができる。暗相につき記載した温度範囲が重要である。方法の簡略化のため、この第三工程に暗相の間と同じ温度が好まれる。

【0052】本発明による方法を用いて製造した材料は、通常の露光で製造した材料に比して少なくとも 10 nm だけコレステリック反射帯域の両側の拡張を示す。とくに、これらの材料は幅 100 nm 以上の反射帯域を示す。

【0053】それで本発明は、通常の露光を用いて製造されたコレステリック液晶に比して、本発明による方法により製造された、少なくとも 10 nm だけ拡張されたコレステリック液晶反射帯域を有する光重合されたコレステリック液晶にも関する。

【0054】最大のピッチは、本発明による材料では露光ランプに面した材料の側に生じる。

【0055】本発明による方法は、近紫外および赤外スペクトル領域内の反射帯域に対しても適用できる。この20ために場合により、その中波長がこのスペクトル領域内にある材料が使用される。

【0056】工業的実施のためには、本発明による方法が塗布機での連続的製造工程に適当であることが望ましい。

【0057】かかる連続的製造方法はとくに次のように経過する：光重合可能な液晶で被覆され、カバーシートの貼られているキャリヤーシートが、第一工程において定義された温度で最初の短時間露光を受け、これが記述したように重合可能材料の部分重合を惹起する。短かい30露光時間に基づき、この工程において高い材料流量を達成することができる。

【0058】僅かに拡張された反射帯域に対しては、第二工程(暗相)を相応する短い時間にわたって行ない、第三工程(第二露光)を直ちに接続する。その際、有利にはすべての工程を1回の通過で実施することができる。

【0059】非常に広い反射帯域に対しては、場合により第二工程(暗相)のより長い時間が必要である。ここで、第一工程の温度と異なる温度における露光した40シートの中間貯蔵が提案される。引き続き、第三工程において第二露光が自体公知の方法で実施され、材料は最終的に安定化される。その際、この別個に実施された第三工程を、場合により他の工程、たとえば接着層の塗布と組合せることもできる。この手段は、中間貯蔵にも拘わらず高い材料流量(Material throughput)を保証する、それというのも機械の通過は短い露光時間のため高い速度で行なうことができるからである。

【0060】本発明による方法は、たとえば拡張された50反射帯域を有する光構造化されたコレステリックフィル

ターおよびレフレクターの製造のためにも適当である。このために本方法は、少なくとも材料の露光（本発明による工程1および3）をマスクを通して行なう相異を有して、上記に記載したように実施される。引き続き、第一のマスクをずらすかまたは第二のマスクに代え、本発明による工程1～3を、工程1または2の少なくとも1つのパラメーターを変えて、材料の未露光部分が照射されるように繰り返す。

【0061】工程1または2の少なくとも1つのパラメーターを変えるとは、方法を繰り返す場合、第一工程における露光の際に異なる温度を用いて、今照射された材料範囲に対し異なる反射色を調節するかまたは第二工程における暗相の温度または時間を相応に選択することにより今照射された材料範囲に対する反射帯域の帯域幅をその都度所望通りに調節することを意味する。

【0062】場合により、方法はなお材料の未露光範囲で必要である度毎に繰り返えされる。こうして、個々の色が反射帯域の中波長および帯域幅をその都度選択することにより自由に調節できる多色の光構造化されたフィルターないしはレフレクターを製造することができる。

【0063】個々には、たとえば次のように行なうことができる：

1. 異なる帯域幅および同じ中波長の反射帯域を含有する光構造化された材料は、コレステリック材料を

a) 個々の構造に対し、その都度第一工程において同じ温度で異なる予備露光線量で露光し、爾後の工程をその都度暗相の同じ温度および同じ時間で実施するかまたは

b) 個々の構造に対し、その都度第一工程において同じ温度で同じ予備露光線量で露光し、その都度の構造に対する爾後の工程を暗相の異なる温度および/または時間で実施する場合に得られる。

【0064】2. 異なる帯域幅および異なる中波長の反射帯域を含有する光構造化された材料は、コレステリック材料を

a) 個々の構造に対し、その都度第一工程において異なる温度でその都度異なる予備露光線量で露光し、爾後の工程をその都度暗相の同じ温度および同じ時間で実施するかまたは

b) 個々の構造に対し、その都度第一工程において異なる温度で同じ予備露光線量で露光し、その都度の構造に対する爾後の工程を暗相の異なる温度および/または時間で実施する場合に得られる。

【0065】3. 同じ帯域幅および異なる中波長の反射帯域を含有する光構造化された材料は、コレステリック材料を個々の構造に対し、その都度第一工程において異なる温度で同じ予備露光線量で露光し、爾後の工程をその都度暗相の同じ温度および同じ時間で実施する場合に得られる。

【0066】実際に選択された系に応じて、場合により初期線量ならびに暗相の時間および温度の最適化が必要

である。

【0067】製造工程の促進および簡単化のために、種々の構造に対し同じ工程を、局所的および/または時間的に分離する代わりに、場合により局所的および/または時間的に一緒に実施することもできる。

【0068】本発明による方法を用いて可能な、反射帯域の幅および中波長の制御は、簡単に偏光子、色フィルターまたはレフレクターのような光学的素子または顔料、殊に左または右円偏光に対する構造化されたフィルターおよびレフレクターの所望の測光的性質を調節することができる。

【0069】従って、本発明による方法に従って製造されたコレステリック特性を含有する層を包含する光学素子、たとえばフィルター、レフレクターおよび偏光子も同じく本発明の対象である。

【0070】とくに、本発明による光学素子は100nmよりも大きい帯域幅のコレステリック反射帯域を有する。

【0071】光学素子として、コレステリック反射帯域を有する本発明による層は基板と一緒に積層品の形でまたは片側の開いた層としてまたは基板を除去した後フリーのフィルムとしても適当である。

【0072】この層ないしは積層品上に、さらにコレステリック単一層または他の層、たとえば遅延シート（たとえば1/4遅延層）、吸光作用の偏光シート、色シートまたは接着層を設けることができる。

【0073】しかし、光重合可能なLC材料の支持基板として1/4遅延層が使用される、フィルター、レフレクターおよび偏光子のような光学素子を本発明による方法を用いて製造することも可能である。

【0074】1/4遅延層とは、できるだけ光学素子により利用される全波長領域中でその都度の波長の0.25倍の遅延値を有する層を意味する。

【0075】光学素子として本発明による層は、薄片として破碎された形でも適当である。ヨーロッパ特許0601483A1号には、可視光を反射するコレステリック顔料を、重合したコレステリックフィルムを支持体から剥離し、引き続きこうして得られた粗塊を破碎することにより製造することのできる方法が記載されている。

【0076】類似に、本発明によるフィルムから、拡張された反射帯域を有するコレステリック薄片を製造することができる。かかるコレステリック顔料は、そのより広い反射帯域に基づきより高い光反射を示し、従って良好な光沢が達成される。さらに、適切に拡張された反射帯域により新規な色調および効果を得ることができる。その反射帯域が全可視スペクトル領域をカバーするコレステリック顔料も重要である。該顔料は、本発明によるコレステリック広帯域フィルムから類似に製造することができる。かかる高反射性の無彩色顔料（farbne ultrale Pigmente）は、たとえばメタリッ

ク効果を得るのに適当である。

【0077】長波反射縁の適当な調節により、これらの無彩色顔料は垂直線から偏移する角度で観察する場合に彩色しても見える。

【0078】顔料は、引き続きヨーロッパ特許 0 6 8 5 7 4 9 A 1 号類似に、適当な結合剤系中に混入することができる。硬化した後可視光中で無色に見えおよびコレステリック薄片の平均屈折率に類似である結合剤系が好まれる。このため、コレステリック薄片をなお液状の結合剤中へ攪拌混入する。表面に対して平行な薄片の配向は、たとえばヨーロッパ特許 0 6 8 5 7 4 9 A 1 号に記載されているように、支持体上に顔料結合剤混合物の薄層塗布する際または混合物を押し出す際に行われる。その都度の要求に依存して、フィルムを結合剤の硬化した後支持体から剥離するかまたは別の層と組合わせることができる。

【0079】本発明による方法により製造した層をフィルター、レフレクターまたは偏光子として含有する装置も、同様に本発明に対象である。かかる装置は、たとえば投写機、投写ディスプレーおよび液晶インジケーターである。

【0080】たとえば、この方法によって製造した広帯域偏光子は液晶ディスプレーの露光ユニット中で反射偏光子として使用することができる。それにより、液晶インジケーターの光収率を 100%まで改善することができる。

【0081】

【実施例】次の例は本発明をさらに説明するのに役立つ：

出発物質：下記に記載したすべての物質に、光重合開始剤イルガキュール (Irgacure-907; Ciba-Geigy、スイス) 2重量%を混入した。

【0082】物質1 (TCブルー)

物質1は、ヨーロッパ特許 0 6 6 1 2 8 7 号における例 1 a) (U.S.-A 5 6 0 5 6 4 9 号の例 1 a) に相当) により製造した。

【0083】物質2 (TCブルー 9 6. 2%+ABIS 3. 8%)

物質2は、物質1 9 6. 2重量%をキラル成分イソソルビドービス (4-アリルオキシベンゾエート) 3. 8 重量%と混合することによって得られた。このキラル成分は次のようにして製造された：イソソルビド (Isosorbide) 2 4 mモルおよびω-プロペニルオキシベンゾイルクロリド 4 8 mモルをトルオール 4 0 mモルに溶解し、12時間加熱還流させる。トルオールを真空で留去し、粗生成物をエタノールないしはイソプロパノールから再結晶する。

【0084】物質3 (TCブルー 5 0%+TCレッド 5 0%)

物質3は、物質1 およびヨーロッパ特許 0 6 6 1 2 8 7

(7) 14

号の例 1 b) (U.S.-A 5 6 0 5 6 4 9 号における例 1 b) に相当) により製造した他の左まわり螺旋構造オリゴマーを 1 : 1 の比で混合することによって得られた。

【0085】物質4 (CCブルー 7 4. 3%+Machol 1 1 7. 1%+MAABH 8. 6%)

物質4は、ドイツ国特許 4 2 4 0 7 4 3 号の例 1 A (U.S.-A 5 3 6 2 3 1 5 号の例 1 A に相当) により得られたコレステリックオリゴマー 7 4. 3 重量%および 4-アリルオキシ安息香酸- (4-メタクリロイルオキシフェニル) エステル 8. 6 重量%を混合することによって得られた。

【0086】物質5 (CCブルー rh 7 7. 7%+MAHBEP 1 9. 4%+ABIM 2. 9%)

物質5は、(4-メタクリロイルオキシ) 安息香酸- 4-エチルフェニルエステル 1 9. 4 重量%をイソマンニドービス (アリルオキシベンゾエート) 2. 9 重量%および右まわり螺旋構造のコレステリックオリゴマー 7 7. 7 重量%と混合することによって製造した、該オリゴマーはドイツ国特許 4 2 3 4 8 4 5 号における例 2 (U.S. Ser. No. 08/406978 号の例 2 に相当) に記載されたようにして得られた：4- (プロパン-2-オキシ) 安息香酸ドリスティリルエステル (CAS No. : 159235-15-1) 2. 7 8 g、4- (プロペニ-2-オキシ) 安息香酸- 4- (4'-メトキシフェニルカルボニルオキシ) フェニルエステル (通常の製造方法によって製造した) 0. 8 8 g および

テトラメチルシクロテトラシロキサン 0. 9 5 g を無水トルオール 2 0 m l に溶解し、ジシクロペンタジエン白金ジクロリドの溶液 (塩化メチレン中 1 重量%) 4 6 μ l の添加後 1. 5 時間 1 0 0 °C に加熱した。5 0 °C に冷却した溶液に、4- (プロペニ-2-オキシ) 安息香酸- (4-メタクリロイルオキシ) フェニルエステル (CAS No. 159235-16-2) 2. 4 6 g、Q1 3 0 1 5 0 0 p p m (選択的に：2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 3 0 0 0 p p m) およびさらに触媒溶液 2 7 μ l を加えた。この溶液を 7 0 ~ 8 0 °C で 2 時間攪拌した。反応終了後、炭酸水素ナトリウム 1 5 0 m g とともに十分に攪拌し、濾過し、生成物をエタノールから再沈殿させた。

【0087】イソマンニドービス (4-アリルオキシベンゾエート) の製造は次のように行った：イソマンニド 2 4 mモルおよびω-プロペニルオキシベンゾイルクロリド 4 8 mモルをトルオール 4 0 mモルに溶解し、12時間加熱還流する。トルオールを真空で留去し、粗生成物をエタノールないしはイソプロパノールから再結晶する。

【0088】実施例

フィルムの製造は、別記しない場合、次のように実施した：2枚のガラス板にポリイミドからなる配向層を設け、該層をピロード布で一方向に摩擦した。少量の物質

を溶融液でその都度記載した温度で板の1つの配向層上に塗布し、第二の板で覆った。ガラス板を、良好な巨視的配向を得るために、小さい間隔で剪断した。露光光源として、そのシャッターがタイムスイッチ時計で制御することのできる水銀アークランプ (Model 168810、-Oriel GmbH) を使用した。UV-A領域中の露光出力は、UVパワーパック (Power Pack; EIT Inc社、アメリカ) を用いて測定した。得られる反射スペクトルおよび透過スペクトルを、パーキンエルマー (PerkinElmer) のUV-VIS分光計ラムダ19を用いて測定した。円偏光光路中の測定に対しては、無彩色の円偏光検光子としてフレネル菱形 (Fresnel rhombus) およびグランートンプソン (Glan-Thompson) 偏光子からなる組合せを使用した。

【0089】実施例1

A) 出発物質1を、上記に記載したように、90°Cで溶融液調製により2枚のポリイミド被覆ガラス板の間に入れ、剪断し、90°Cで0.8秒間3mW/cm² (UV-A) で露光した。材料の層厚は15μmであった。暗中で同様に90°Cで30分の待ち時間後に、第二の露光を同様に90°Cで33mW/cm² (UV-A) の出力で今度は60秒間行った。

【0090】平坦域 (プラトー) における透過帯域 (つまり最小透過率の90%値) の帯域幅は68nmであった。

【0091】B) 物質2から、例1A) に記載したように、層を調製し、同じ工程後に露光した。120nmの帯域幅が判明する。

【0092】C) 物質3から、例1A) に記載したように、層を調製し、同じ工程後に露光した。107nmの帯域幅が判明する。

【0093】D) 物質4から、例1A) に記載したように、層を調製し、同じ工程後に露光した。83nmの帯域幅が判明する。

【0094】E) 物質5から、例1A) に記載したよう*

第1表：

	物質	中波長 [nm]	通常の露光 の際の帯域幅 [nm]	拡張された 帯域 [nm]
比較例1A	1	386	34	68
実施例1A	1	386		
比較例1B	2	504	39	120
実施例1B	2	504		
比較例1C	3	490	30	107
実施例1C	3	490		
比較例1D	4	443	27	83
実施例1D	4	443		
比較例1E	5	445	45	93
実施例1E	5	445		

*に、層を調製した。例1A) におけると同じ工程を、露光および暗相を90°Cの代わりに85°Cで実施した唯一の相異を有して実施した。93nmの帯域幅が判明する。

【0095】比較例1

A) 出発物質1を上記に記載したように、90°Cで溶融調製により2枚のポリイミドを塗布したガラス板の間に入れ、剪断した。層厚は15μmであった。この層を、90°Cで60秒間33mW/cm² (UV-A) で通常10のように照射した。これは、唯一の露光を大きい露光エネルギーで実施したことを意味する。

【0096】透過において34nmの帯域幅が測定される。

【0097】B) 物質2から、比較例1A) に記載したように、層を調製し、同じ工程後に露光した。39nmの帯域幅が判明する。

【0098】C) 物質3から、比較例1A) に記載したように、層を調製し、同じ工程後に露光した。30nmの帯域幅が判明する。

【0099】D) 物質4から、比較例1A) に記載したように、層を調製し、同じ工程後に露光した。27nmの帯域幅が判明する。

【0100】E) 物質5から、比較例1A) に記載したように、層を調製し、85°Cで60秒間33mW/cm² (UV-A) で露光した。45nmの帯域幅が判明する。

【0101】実施例1A～1Eおよび相当する比較例1A～1Eからの反射帯域の中波長および幅は、第1表に対比されている。

【0102】1つの成分、コレステリックオリゴマーのみからなる物質1も、反射帯域の拡張を示す。最初の4つの物質は左まわり螺旋構造の混合物であり、物質5は右まわり螺旋構造の混合物である。此処でも、本発明による方法の場合に反射帯域の拡張が観察される。

【0103】

物質 2 からなる層を、実施例 2 に記載したように調製し、96°C で 0.8 秒間露光し、引き続き 4 分間 96°C で熱処理し、最後に 96°C で 10 秒間 33 mW/cm² で露光した。こうして処理した材料の反射帯域の中波長は 468 nm である。こうして処理した材料の反射帯域の帯域幅は 60 nm であり、96°C で通常のように製造した同じ材料からなる試料よりも 25 nm だけ広い。

【0117】実施例 5

物質 2 からなる層を、実施例 2 A に記載したように調製し、96°C で剪断した後 70°C に冷却した。この温度で、第一の露光を 33 mW/cm² で 0.6 秒間実施した。引き続き、試料を 5°C/分で 100°C に加熱し、この温度で 20 分間熱処理した。100°C で、第二の露光 (10 秒、33 mW/cm²) も実施した。

【0118】こうして処理した材料の反射帯域に対して、550 nm の中波長が判明し、反射帯域の帯域幅は約 160 nm である。本発明による方法により製造した層の光学的性質は、図 3 および図 4 に明確にする。この*

第 4 表

	1. 露光	暗相	2. 露光	中波長	帯域幅
実施例 4	0.8 秒	4 分	10 秒	468 nm	60 nm
	96°C	96°C	96°C		
実施例 5	0.6 秒	20 分	10 秒	550 nm	160 nm
	70°C	100°C	70°C		
実施例 6	3 秒	5 分	60 秒	630 nm	115 nm
	45°C	100°C	100°C		

次の 2 つの実施例は、どのようにして本発明による方法を用いて、全可視スペクトル領域をカバーする反射帯域が作られるかを示す。

【0122】実施例 7

物質 2 からなる層を、96°C で例 2 A に記載したように調製し、引き続き 85°C に冷却した。層厚は 30 μm であった。第一露光は、85°C で 33 mW/cm² で 0.8 秒間行った。引き続き、コレステリック層を 100°C に加熱した。100°C で 120 分の待ち時間後、第二露光を 100°C で 33 mW/cm² (UV-A) で 60 秒間行った。得られる反射帯域および透過帯域は図 6 および図 7 に描寫されている。反射帯域は、370 nm から 750 nm に及ぶ。

【0123】実施例 8

物質 3 から、95°C で例 2 A に記載したように層を調製した。層厚は 20 μm であった。試料を 85°C に冷却した後、コレステリック層を 0.8 秒間 33 mW/cm² (UV-A) で露光し、95°C に加熱し、引き続きこの温度で 120 分間熱処理した。第二露光は、95°C で 60 秒間 33 mW/cm² で行った。

【0124】得られる反射帯域は、360 nm から 700 nm に及ぶ。

【0125】実施例 9

実施例 1 D) に記載したように、ガラス板の間で本発明

*図は左および右円偏光光路中の透過および反射を示す。右円偏光透過対左円偏光透過の比は、10:1 よりも良好である。左円偏光反射対右円偏光反射の比は、100:1 よりも良好である。

【0119】実施例 6

物質 2 からなる層を、実施例 2 A に記載したように調製し、96°C で剪断した後 45°C に冷却した。第一の露光 (33 mW/cm²、3 秒間) は、45°C で 15 分の熱処理後に行った。引き続き、試料を約 5°C/分で 100°C に加熱した。それに 5 分の待ち時間が続き、その後に試料を二回目に露光した (33 mW/cm²、60 秒間)。第一露光の際のより低い出発温度により、中波長は 630 nm である。帯域幅は約 115 nm である。

【0120】実施例 4、5 および 6 のデータは第 4 表にまとめられている：左円偏光光路における所属する透過スペクトルは、図 5 に示されている。

【0121】

によるフィルムを製造した。中波長は 443 nm であり、反射帯域の幅は 83 nm であった。引き続き、ガラス板を破壊した。コレステリックフィルムをナイフの刃でガラス支持体から削り取った。残留する粒子を約 100 μm の平均粒径にまで磨碎し、クリヤラッカーと 1:10 の割合に混合した。クリヤラッカーとして、ポリウレタンベースの二成分上塗りラッカー (Standox, Herberts 社) を使用した。ラッカー混合物をフィルム引き出し装置を用いて黒色厚紙上に 120 μm の湿潤フィルム厚に塗布し、80°C で 1 時間乾燥した。得られる厚紙は、視角が増加すると青色の方へずれる高い光沢の青緑色の着色を示す。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 2 および比較例 2 による層の不偏光光路中の反射および所属する透過/波長曲線図

【図 2】実施例 3 A)、3 B)、3 C) および 3 D) による層の透過/波長曲線図

【図 3】実施例 5 による層の右および左円偏光光路中の透過/波長曲線図

【図 4】実施例 5 による層の左および右円偏光光路中の反射/波長曲線図

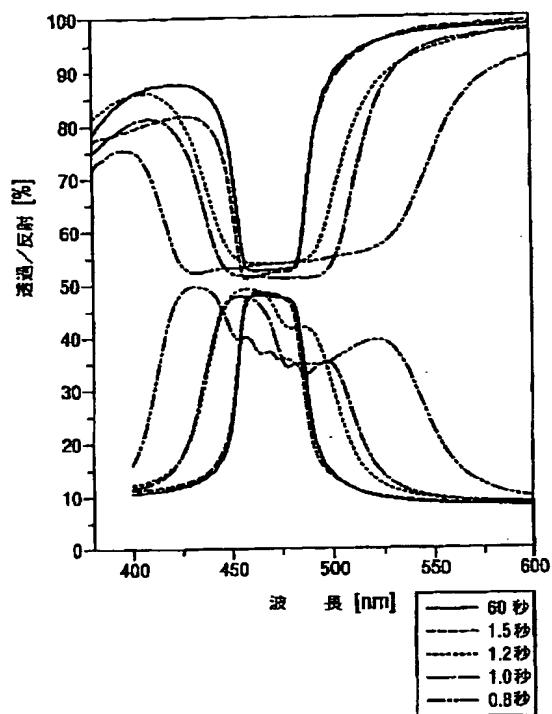
【図 5】実施例 4、5 および 6 による層の左円偏光光路中の透過/波長曲線図

【図 6】実施例 7 による層の、図 3 に相応する透過/波

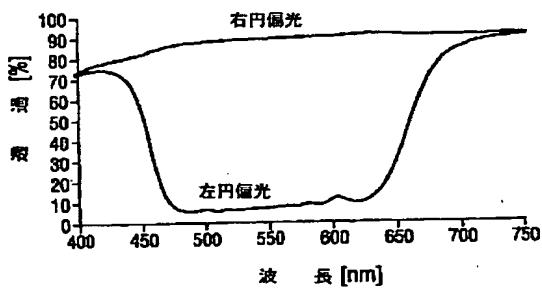
長曲線図

【図 7】実施例 7 による層の、図 4 に相応する反射／波

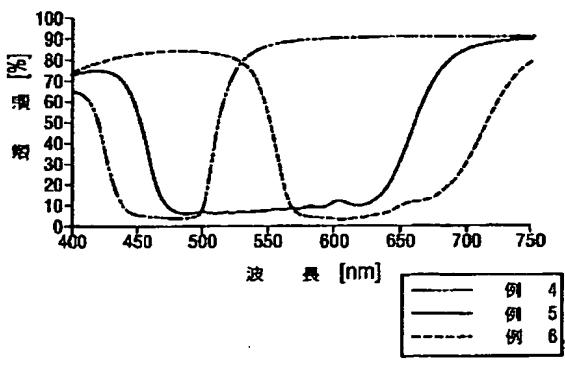
【図 1】



【図 3】

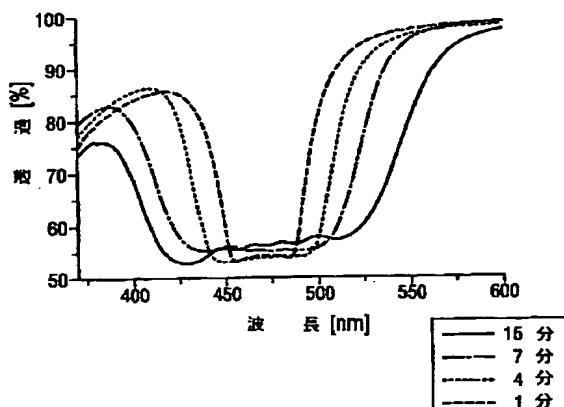


【図 5】

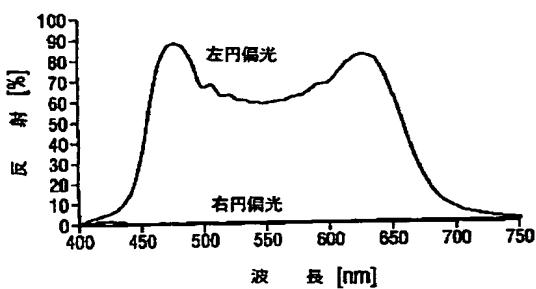


長曲線図

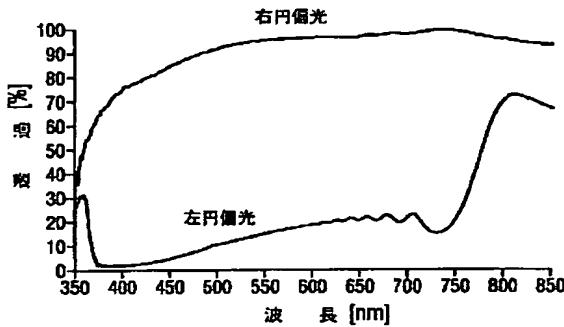
【図 2】



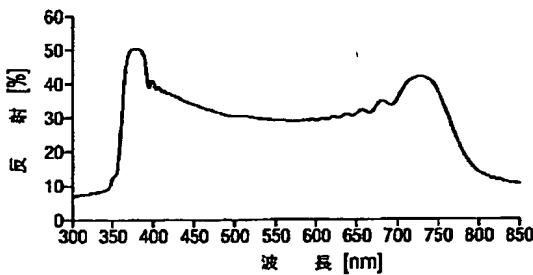
【図 4】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(73)特許権者 390009003

Zielstattstraße 20,
D-81379 München, F. R.
Germany

(72)発明者 メヒトヒルト コップフ

ドイツ連邦共和国 フォルステルン ア
ム アルテン ブルネン 19ベー

(72)発明者 フランツーハインリヒ クロイツァー
ドイツ連邦共和国 マーティンスリート
ヨーゼフーゲルストナーナー・シュトラー
セ 14デー

(56)参考文献

特開 平10-260387 (JP, A)

特開 平5-323254 (JP, A)

特開 平10-62758 (JP, A)

米国特許5506704 (U.S. A)

L. Li, S. M. FARIS, A
Single-Layer 9.4 S
uper Broadband Ref
lective Polarizer,
SID Int. Sympo. digi
st of Tech. papers,
SAN JOSE, 111-113

(58)調査した分野(Int.Cl. 7, DB名)

C09K 19/38

G02B 5/26

G02B 5/30

G02F 1/13

CA (STN)